

在线自动样品制备技术结合 ICP-OES 测定铀材料中痕量元素

C. Derrick Quarles Jr., Benjamin T. Manard, E. Miller Wylie, Ning Xu

摘要

本研究利用填充 UTEVA 树脂的 200 μL 小柱在线分离铀基体中的痕量杂质元素, 通过 ESI 的 prepFAST IC 装置与 PE 的 Avio 500 ICP-OES 联用实现自动的在线分析。该方法通过自动化处理并引入 ICP, 减少了操作人员在酸和富铀材料中的暴露。校准标准系列由一个标准储备液通过在线稀释完成。分离铀基体中的痕量元素需要用 8 M 的 HNO_3 , 但这个酸度会对 ICP 产生不利影响, 因此增加了柱后的稀释步骤, 将样品溶液稀释至 4 M HNO_3 。该方法可以在 9 min 内完成每个样品中 21 种元素的检测。验证实验通过向 0.1 vol%, 0.5 vol% 和 1.0 vol% 的铀基体中加标 $1\mu\text{g mL}^{-1}$ 的痕量元素, 测试结果相对偏差 $<5\%$, 各自铀基体中三次测定相对标准偏差 $<10\%$ 。通过在线稀释 (柱前), 将加标浓度为 $20\mu\text{g mL}^{-1}$ 的含有 2 vol% 的铀基体的溶液稀释 2、4、5、20 倍后测定, 都得到了高准确度和精确度的分析结果。在注射体积为 $70\mu\text{L}$ 的条件下该方法对于 21 种元素 (Al, B, Ba, Be, Cd, Ca, Co, Cu, Fe, Li, Pb, Mg, Mn, Ni, K, Sr, Na, V, Zn, Zr, and U) 的检出限从 7 到 326 ng mL^{-1} 。

关键词: 铀, UTEVA, 在线稀释, prepFAST IC, 自动样品制备

前言

核材料 (U 和 Pu) 被广泛应用于能源、军事和空间探索。由于涉及的这些系统的敏感性, 对核材料的纯度要求很高。然而, 在采矿、提纯、制造或组装的这些生产环节都可能会引入痕量杂质。测定这些痕量杂质对于质量控制和生产至关重要, 例如, 在核能源的应用中, 痕量的杂质 ($\mu\text{g g}^{-1}$) 很容易改变产生有效核燃料的能力。一些痕量元素, 例如 Cd 和 B, 可以吸收中子, 从而影响燃料性能, 一些元素, 例如 Al 和 Fe, 还可以影响合金性能, 影响反应器部件。另外, 痕量元素分析和纯度检测还可以示踪材料来源或提供材料制造过程的相关信息, 因此对于原子能的鉴证和保障至关重要。有很多技术用来测定这些材料的多种性质, 其中痕量杂质元素测试可以提供对核材料加工过程的本质洞察, 包括材料潜在的浸出风险。

痕量杂质的测定一般采用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 或光谱仪 (ICP-OES)。Mahan 等人建议应该同时采用 ICP-MS 和 ICP-OES 两种手段测定核材料中痕量杂质元素。一些元素 (比如 ^{56}Fe 和 ^{52}Cr) 在 ICP-MS 测试中存在多原子离子干扰 (尽管碰撞/反应池的应用在一定程度上减小了这种干扰)。ICP-OES 则不受这些多原子离子干扰, 因为 ICP-OE 是基于光谱测定的技术。然而, 铀一类的元素有很多发射谱线, 可能会对痕量的元素分析产生干扰, 因此, 为了痕量元素的准确分析, 必须除去铀的基体。众所周知的, UTEVA 树脂可以除去铀基体。最新的研究进展是在分析步骤上进行了改进, 以达到减小树脂、样品和溶剂用量的目的。Wylie 等报道了一种利用 UTEVA 树脂离线的自动分离杂质元素与铀基体的高精度分析方法。该分离过程不仅实现了样品的自动化处理, 而且还减少了用样体积、处理时间和放射性废料产生。

本工作的重点是进一步优化 Wylie 等建立的分离方法, 发展了在线分离方法, 在保证痕量元素与铀基体完全分离的化学条件下, 减小处理时间和样品用量。本实验中用到了 Elemental Scientific, Inc (ESI) 的 prepFAST IC 来实现自动化的在线分离。从铀基质中分离痕量元素需要高浓度的酸条件, 而传统的高校液相色谱不适合引入高浓度的酸, prepFAST IC 没有金属部件, 适合此类样品分离。另外值得注意的方面是铀在 UTEVA 树脂上的吸附条件是 8 M HNO_3 , 如此高浓度的酸不适合直接引入 ICP 的雾化室和炬管中。prepFAST IC 特有的柱后稀释功能, 可以在样品引入 ICP 前进行稀释。该稀释功能只用于稀释 8 M HNO_3 ,

而不用铀的洗脱液 (0.1 M HCl)。在之前的工作中, 分离过程由 microFAST MC 完成, 这是一个离线的分离系统, 收集的部分被转移至 microFAST 自动进样器, 进而引入到 ICP-OES 中。不同于之前的工作, 校准标准也以样品相同的进样方式流经 UTEVA 柱, 因此校准曲线的线性度和准确度需要被评估。该设备存在一个选项, 可以使标准溶液不流经柱子, 但在这些实验中都未使用, 柱子对标准和样品都起到的作用 (与传统的在线色谱分析方法类似)。最近的研究工作证明 prepFAST IC 具有快速测定铀材料中痕量杂质元素的能力。该技术可以在无人操作的情况下, 高通量的完成对这些杂质元素的分离和检测。因此, 该技术减少了操作人员与放射性材料的接触, 降低了辐射暴露, 这些属性对于放射性材料的化学分析操作是十分有利的。同时, 该技术有望减小或消除由于人为操作带来的误差, 尤其是在大量样品常规分析中存在的人为误差。

实验

2.1 试剂和标准

所有的试剂、稀释液和洗脱液都由超纯水制备, 超纯水由 ENM Millipore 超纯过滤系统制备, 电阻率为 18 M Ω cm (Millipore Sigma, Burlington, MA, USA), 盐酸 (35% (v/v), HCl, SEASTAR, Sidney, BC, CAN) 和硝酸 (70% (v/v), HNO₃, SEASTAR) 被用于配置 0.1 M HCl 和 8.0 M HNO₃。样品和标准由铀标准溶液 (100000 mg L⁻¹ U High Purity Standards, Charleston, SC, USA) 制备, 混标溶液 A (1000 mg L⁻¹ Al, As, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Ni, K, Se, Na, Tl, V, and Zn, High Purity Standards) 和混标溶液 B (1000 mg L⁻¹ Ba, Be, B, Ga, Li, P, Sr, and U, High Purity Standards) 都是以 8.0 M HNO₃ 为介质。UTEVA 树脂 (100–160 μ m, Eichrom, Lisle, IL, USA) 填充的 200 μ L 柱子用于实现在线色谱分离。

2.2 PrepFAST IC

prepFAST IC (Elemental Scientific, Inc., Omaha, NE, USA) 用于实现铀中痕量杂质元素的色谱分离。prepFAST IC 是注射泵驱动的液相色谱系统 (4 个注射器)。注射器 1 用来 ICP 调谐, 注射器 2 和 3 用于分离洗脱, 注射器 4 用来柱后添加洗脱液。UTEVA 柱上附有转化阀, 可以在 ICP-OES 的分析中控制柱子的在线或离线。这个系统还配备了 prepFAST M5 (S500V2), 该单元可以在标准或样品进入柱前完成自动稀释过程 (图 1)。两个样品环用来完成在线稀释过程, 第一个样品环 (500 μ L) 用来装载样品 (黄色), 第二个样品环用来稀释原样品。在相同的稀释步骤, prepFAST M5 注射器推动原样品和稀释液进入到稀释注射器, 稀释倍率由软件设定。稀释的样品 (绿色) 从第二个样品环通过转化阀引入到柱子需要 10 s (约 70 μ L 样品)。这个时间可以根据样品的载入量来进行调节。

2.3 ICP-OES

Perkin Elmer Avio 500 ICP-OES (Perkin Elmer, Shelton, CT, USA) 用于检测色谱分离后的分析物。等离子体气 (14 L min⁻¹, Ar), 辅助气 (0.8 L min⁻¹, Ar), 载气 (0.65 L min⁻¹, Ar), RF 功率 (1500W), 蠕动泵 (2.00 mL min⁻¹) 和轴向观测距离 (15 mm) 均由 Syngistix ICP 软件控制。表 1 表示了各元素的监测波长, 积分时间设置为每点 1 s, 重复 300 次, 总分析时间 300 s。自动进样器的冲洗时间设置为 225 s, 该时间内 prepFAST IC 可以在下一个样品引入前完成柱子的重启和冲洗/再平衡过程, 总的分析时间为 525 s (8 min 45 s)。prepFAST IC 通过 PFA 材质的微流雾化器 (ES-2040 PFA-ST, Elemental Scientific, 流速 0-2 mL min⁻¹) 和石英的旋流雾化室 (Elemental Scientific) 与 ICP 连接。

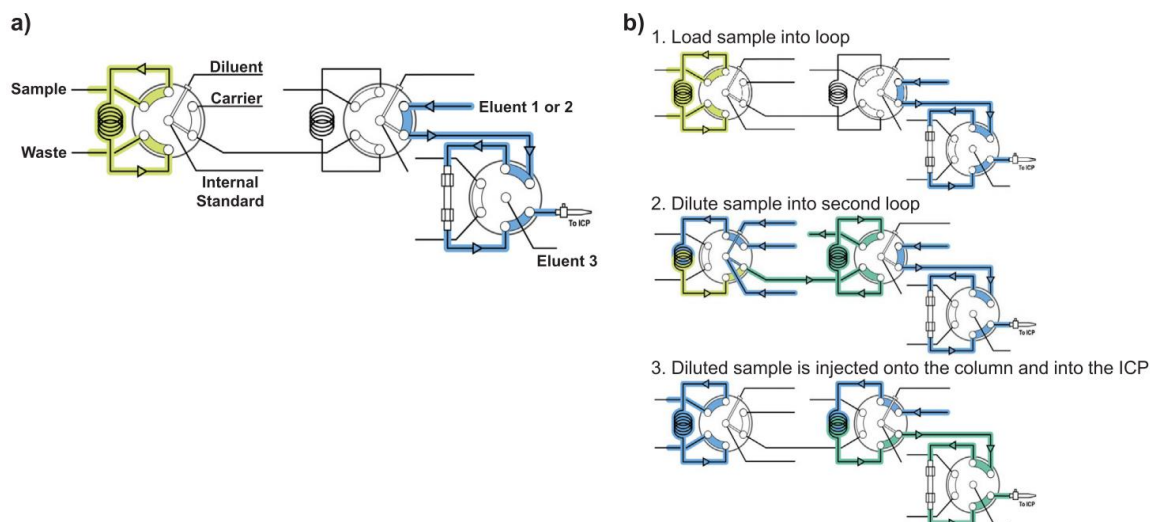


图 1 a) 样品环阀、稀释环阀和柱阀的通道示意图。b) 样品向样品环中加载过程（步骤 1），向稀释环中稀释（步骤 2），最后，稀释样品被注入到柱子中（步骤 3）。原始样品（黄色）被注入到样品环 1（样品环），阀切换，原始样品被推送至样品环 2（稀释环），在该环稀释液与原始样品混合，该稀释倍率可以由软件设定。稀释过程完成（绿色），阀 2 切换，稀释后的样品被引入到柱中。

表 1 各元素的监测波长（因为色谱已经将造成干扰的铀基体分离，所以直接选用仪器推荐的波长）。

Elements	Wavelength (nm)
Al	396.15
Cd	228.80
Ca	317.93
Cu	327.39
Ni	231.60
Co	228.62
Fe	238.20
Mn	257.61
Pb	220.35
Mg	285.21
K	766.49
Na	589.59
Li	670.78
Be	313.11
V	290.88
Zn	206.20
Ba	233.53
B	249.68
Sr	407.77
Zr	343.82
U	385.96

3. 结果与讨论

3.1 prepFAST IC 方法参数

从铀基体中分离痕量杂质元素的最佳方法条件已经被报道。首先将 8 M HNO₃ 介质中的铀样品溶液注入到 UTEVA 柱中，然后用 8 M HNO₃（洗脱液 1，青色，图 2）冲洗，该过程可以将大部分的痕量杂质元素洗出，在柱上留下三价铀和六价的铀。接着用 0.1 M HCl（洗脱液 2，绿色，图 2）洗脱留在柱上的铀。应该注意到，洗脱液 2 的洗脱时间为 230 s，远大于铀的洗脱时间（~ 50 s），这是为了保证完全去除铀基质。在以前的工作中，8 M HNO₃ 用去离子水稀释至 4 M HNO₃ 以降低酸浓度。本实验中，柱阀配备的柱后稀释注射器可以用于混合第三种洗脱液（红色，图 2）。柱后稀释主要针对洗脱液 1 的洗脱，使之酸浓度降为 4 M HNO₃（紫色，图 2）再引入到 ICP-OES 中，该稀释过程对于铀的洗脱不是必要的。图 2 展示了柱阀流道图，并表示了柱后稀释注射器设定的不同流速下的色谱图。在这个示例中，痕量元素（以 Mn 为例）与铀基体完全分开。表 2 中列出了该方法的步骤、时间和流速。每个样品的分析时间由离线方法的 30 min 缩短至 8 min 45 s。尽管在实际分析中 prepFAST IC 可以直接将铀的分离产物直接运送至单独的废液容器，而不经 ICP 炬管，但本实验还是用 ICP-OES 检测了铀的洗脱液，证明了该方法有良好的回收率，并且样品间无残留影响。

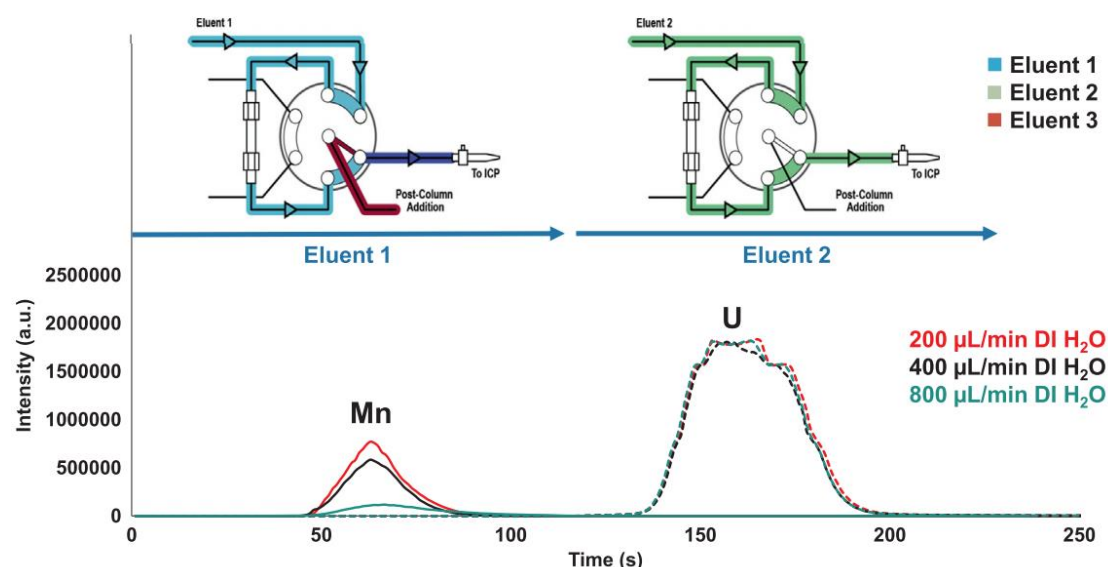


图 2 采用不同柱后添加流速（200、400、800 $\mu\text{L min}^{-1}$ 去离子水）分离铀基体（1 vol% U）基体中的痕量杂质元素（5 $\mu\text{g mL}^{-1}$ Mn）。洗脱液 1 = 400 $\mu\text{L min}^{-1}$ 8 M HNO₃，洗脱液 2 = 800 $\mu\text{L min}^{-1}$ 0.1 M HCl，洗脱液 1 + 200 $\mu\text{L min}^{-1}$ 去离子水 = 5.3 M HNO₃ 进入到 ICP 中，洗脱液 1 + 400 $\mu\text{L min}^{-1}$ 去离子水 = 4 M HNO₃ 进入到 ICP 中，洗脱液 1 + 800 $\mu\text{L min}^{-1}$ 去离子水 = 2.7 M HNO₃ 进入到 ICP 中。箭头表示了从洗脱 1 转变到洗脱液 2。

为了验证该方法的适用性，将基体含量为 1 vol% 铀基体中 1 $\mu\text{g mL}^{-1}$ 的痕量元素进行分离，同时也检测了所有感兴趣的元素。图 3 表示了痕量元素洗脱液和铀洗脱液的色谱图，在 396.15 nm 处还有叠加的铝（Al）的光谱。铝的光谱证明了在痕量元素组分没有铀基体，因为铀会对铝的测试产生严重的背景干扰。铀有多种发射谱线会产生较高的背景干扰，使目标的痕量元素测得值偏高，因此为了准确测定痕量元素，应将铀去除。图 4 表明了 Ca 317.93 nm, Mg 285.21 nm, V 290.88 nm, Zr 343.82 nm, Si 251.61 nm 和 U 385.96 nm 检测条件下，铀对痕量元素的光谱干扰。比较铀的洗脱液和痕量元素洗脱液，铀产生的信号与痕量元素产生的信号相当甚至更大。

表 2 利用 200 μL UTEVA 树脂柱从铀基体中分离痕量杂质元素的色谱方法参数

Action	Time	$\mu\text{l min}^{-1}$			
		Eluent 1	Eluent 2	Eluent 3	Total Flow
Remove trace elements	0–70 s	400	0	400	800
Remove uranium	70–300 s	0	800	0	800
Equilibrate column	301–480 s	400	0	400	800

Eluent 1 = 8 M HNO_3 , Eluent 2 = 0.1 M HCl , Eluent 3 = DI H_2O .

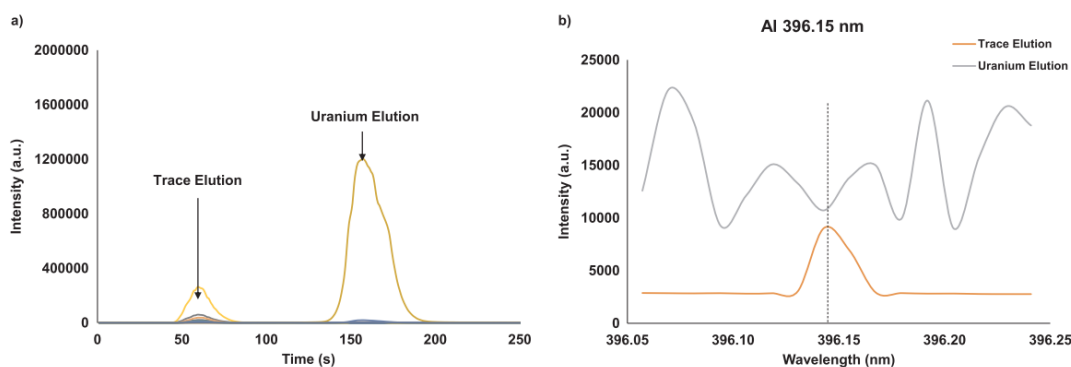


图 3 a) 从铀基体中分离痕量杂质元素色谱图, b) 痕量元素洗脱液中的铝和铀洗脱液中的铀在 396.15 nm 处铝的叠加谱图。

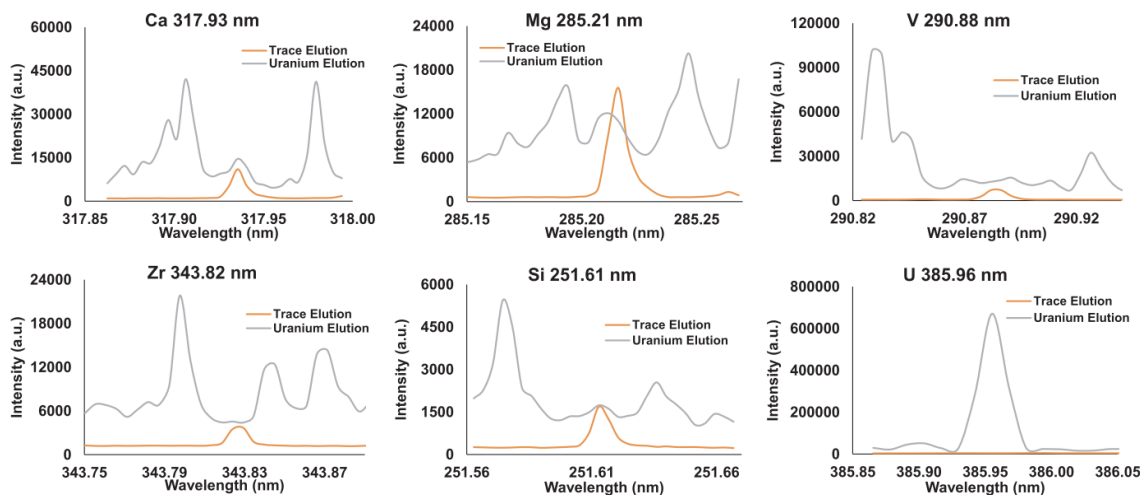


图 4 在 Ca 317.93 nm, Mg 285.21 nm, V 290.88 nm, Zr 343.82 nm, Si 251.61 nm 和 U 385.96 nm 处下, 痕量元素洗脱液中的痕量元素和铀洗脱液中铀的发射信号的叠加谱图

3.2 校准曲线

prepFASTIC 配备了 prepFAST M5 模块, 可以在引入 UTEVA 柱前完成对标准或样品的稀释。利用在线稀释的方法 (柱前) 由两个标准储备液建立了校准曲线。第一个是含有 $10 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的混标溶液, 第二个是含有 10 vol% 的铀溶液。图 5 表示了钙和铀的校准曲线和相关的色谱图, 混标溶液的在线稀释倍率是 100×-1 , 铀的在线稀释倍率是 200×-10 。按照这种方法获得了所有元素的校准曲线, 为了简洁, 没有一一给出。

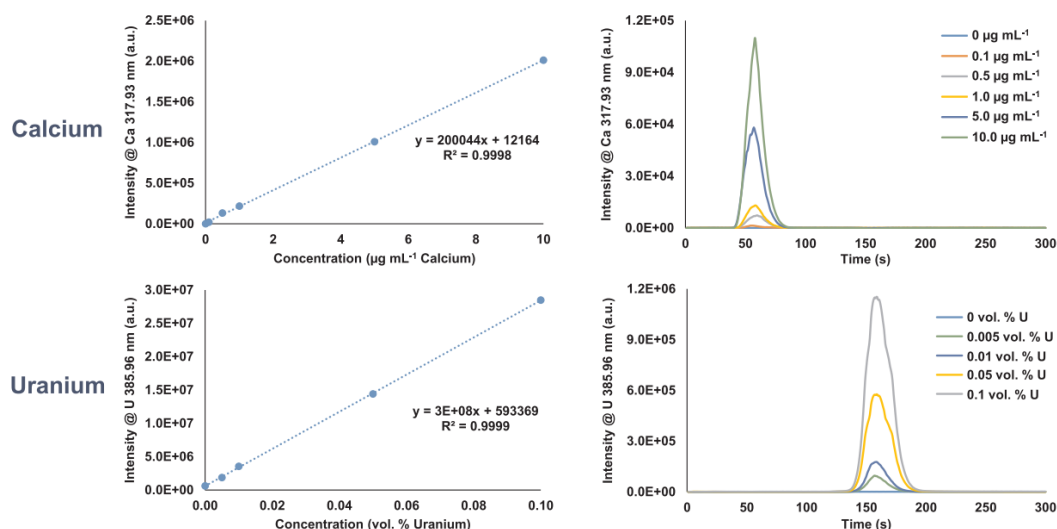


图 5 钙 (0–10 $\mu\text{g mL}^{-1}$) 和铀(0–0.1 vol% U)的校准曲线, 及对应的色谱图

3.3 方法验证

向一系列铀基体 (0.1 vol%、0.5 vol%、1.0 vol%) 中加标 $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ 的微量元素, 不稀释的情况下直接载入柱中 ($\sim 70 \mu\text{L}$), 该条件下不影响微量元素分析的准确度。图 6 表示了 $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ 微量元素在不同含量铀基体中的回收率。分析结果获得了良好的准确度 (相对偏差小于 5%), 三次平行测试精度范围在 5.1%到 9.4%之间。

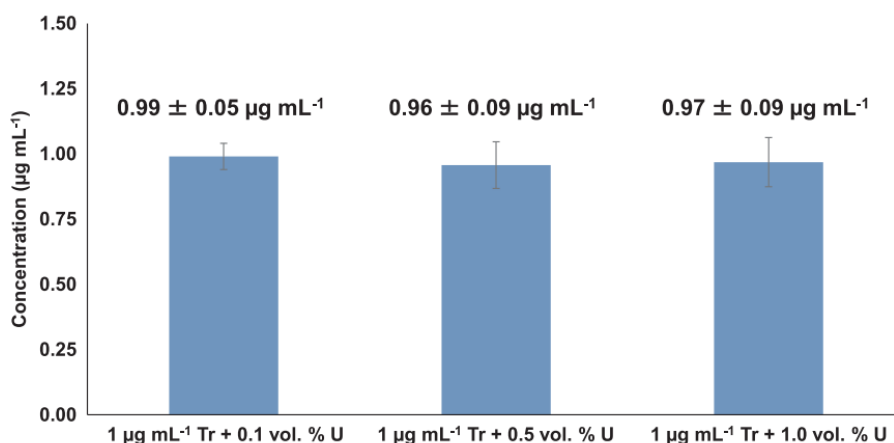


图 6 1 ppm 的微量元素 (Tr) 在不同含量的铀基体中 (0.1 vol%、0.5 vol%、1.0 vol%) 的测定准确度。为了表示简洁, 每个测试值是 21 种元素测试的平均值, 标准偏差也是 21 种元素的标准偏差的平均值。

为了进一步验证方法, 向 2 vol%铀基体中加标 $20 \mu\text{g mL}^{-1}$ 的混标溶液, 利用在线稀释 (柱前) 将样品稀释 2、4、20 倍 (表 3), 对于稀释 2 倍的 ($10 \mu\text{g mL}^{-1}$) 准确度在 9.61 到 $10.4 \mu\text{g mL}^{-1}$ 之间, 对于稀释 4 倍的 ($5 \mu\text{g mL}^{-1}$) 准确度在 4.70 到 $5.51 \mu\text{g mL}^{-1}$ 之间, 稀对于释 20 倍的 ($1 \mu\text{g mL}^{-1}$) 准确度在 0.938 到 $1.11 \mu\text{g mL}^{-1}$ 之间。在线稀释的方法通过增大稀释倍率可以使浓度值高于校准曲线范围的样品获得较好的重现性, 消除了人为稀释带来的误差。对于放射性材料分析, 在线稀释可以减少操作人员与样品的接触机会, 降低放射性暴露时间。

利用 UTEVA 柱手动从铀基体中分离微量元素通常只用一次, 然而, 在大多数情况下, 需要一次性分析样品数大于 10 个。鉴于一个柱子的使用次数没有具体指标, 本实验中采用 2 vol%铀基体中加标浓度为 $20 \mu\text{g mL}^{-1}$ 的混标溶液, 在线稀释 5 倍后连续测定 10 次, 验证方法的准确性及检查是否有残留物 (表 4)。所有元素的测定值在 $4.05 \mu\text{g mL}^{-1}$ 左右, 平均精

度为 5.6% RSD。整体的准确度为 1.3% RSD (目标浓度值为 4.00 $\mu\text{g mL}^{-1}$)。

表 3 2 vol% 铀基体中加标浓度为 20 $\mu\text{g mL}^{-1}$ 的混标溶液在 2、4、20 稀释倍率下的准确度, n = 3

<i>Element</i>	Dilution factor		
	2 ×	4 ×	20 ×
Al	9.83	5.39	1.01
Cd	10.1	4.77	0.971
Ca	10.1	4.92	1.05
Cu	10.1	5.21	1.07
Ni	10.3	4.94	1.04
Co	10.4	5.01	1.10
Fe	9.64	5.08	0.979
Mn	10.3	5.09	1.03
Pb	9.61	4.82	1.11
Mg	10.4	5.03	1.06
K	10.2	4.79	0.951
Na	9.90	5.40	0.962
Li	10.0	5.38	0.938
Be	9.92	5.27	1.11
V	9.73	4.70	1.04
Zn	10.0	5.31	1.11
Ba	9.89	5.51	1.06
B	10.0	4.88	0.951
Sr	10.2	5.32	0.973
Zr	10.3	4.91	1.04
Si	10.3	5.03	1.00

Dilution factor: 2 × = 10 $\mu\text{g mL}^{-1}$ trace and 1 vol% U, 4 × = 5 $\mu\text{g mL}^{-1}$ trace and 0.5 vol% U, and 20 × = 1 $\mu\text{g mL}^{-1}$ trace and 0.1 vol% U.

表 4 2 vol% 铀基体中加标浓度为 20 $\mu\text{g mL}^{-1}$ 的混标溶液在线稀释 5 倍后的重现性, n = 10

<i>Element</i>	Avg. ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	\pm ISD	%RSD	%RD
Al	3.92	0.22	5.6	-2.0
Cd	3.91	0.23	5.8	-2.2
Ca	3.87	0.21	5.4	-3.3
Cu	4.13	0.23	5.7	3.3
Ni	4.28	0.25	5.9	6.9
Co	4.07	0.25	6.0	1.8
Fe	4.30	0.25	5.8	7.5
Mn	4.05	0.25	6.2	1.2
Pb	3.78	0.20	5.4	-5.4
Mg	4.11	0.23	5.7	2.7
K	4.08	0.23	5.7	2.0
Na	3.84	0.19	4.9	-3.9
Li	4.13	0.22	5.2	3.2
Be	3.98	0.25	6.2	-0.4
V	3.78	0.22	5.8	-5.6
Zn	4.13	0.23	5.7	3.4
Ba	3.99	0.23	5.9	-0.2
B	4.05	0.23	5.7	1.4
Sr	4.34	0.13	3.1	8.4
Zr	4.27	0.30	7.0	6.9
Si	4.07	0.17	4.1	1.7

Dilution factor: 5 × = 4 $\mu\text{g mL}^{-1}$ trace and 0.4 vol% U.

比较了两个 UTEVA 柱的分离效果,对痕量元素洗脱液和铀洗脱液的保留时间完全一致。自动化的分离操作相比人工/重力分离更为可靠,在不同时间和批次的分析结果重现性更好。此外,在 100 次分离操作后没有发现记忆效应(在高浓度样品测试后测试空白溶液,没有检测到痕量元素或铀)。综上,在上述操作条件下 UTEVA 柱分离是一种稳健、可靠的方法。

3.4 性能指数

表 5 列出了在线稀释 UTEVA 分离方法的检出限 (LOD) 和方法检出限 (MDL)。绝大部分元素的检出限在 ng mL^{-1} 级别。轴向观测能提供更好的检出限,径向观测能进一步扩大检测的动态范围,本方法中由于需要监测瞬时信号,因此选用轴向观测。当样品充足的条件下,未来可以开发一种用轴向观测和径向观测连续分析的方法。Montoya 等报道的方法检出限低于表 5 中的值,因为是将 $800 \mu\text{L}$ 的样品引入到稳定状态的 ICP 中,而本实验中是将 $70 \mu\text{L}$ 的样品加载到柱上,再引入瞬时信号采集模式下的 ICP 中。另外,在先前的工作中柱中的样品加载量是 $\sim 250 \text{ mg}$,而本工作中是 $\sim 700 \mu\text{g}$ 。

表 5 检出限 (LOD) 与方法检出限 (MDL)

Element	LOD (ng mL^{-1})	MDL (ng mL^{-1})
Al	2.9	17
Cd	5.0	15
Ca	1.2	61
Cu	27	122
Ni	24	90
Co	11	44
Fe	1.7	7.0
Mn	1.1	15
Pb	37	224
Mg	5.5	9.0
K	21	55
Na	1.1	34
Li	0.30	22
Be	3.1	25
V	82	326
Zn	2.3	12
Ba	3.6	23
B	5.5	53
Sr	0.10	7.0
Zr	3.0	16
Si	22	71

$$\text{LOD} = (3 \times \sigma_{\text{blank_int.}})/m, \text{MDL} = \text{blank conc. mean} + (3.143 \times \sigma_{\text{blank_conc.}}).$$

结论

所有的数据证明了采用 UTEVA 树脂柱子分离结合 ICP-OES 检测是一种可以实现在线分离测试的方法,可用于铀材料中痕量元素分析。该方法的精确度和准确度不受更小的柱子和样品体积影响。本工作首次提出了采用柱后稀释减小酸度对于 ICP-OES 测试影响。同时达到了三个目标:减小样品体积($67 \mu\text{L}$ of $\leq 2 \text{ vol}\%$ 铀),减小树脂体积 ($200 \mu\text{L}$ 柱)和节省分析时间(每个样品需要大约 8 min)。后续工作将考察柱子大小和样本量的影响,同时将该方法转让至适合放射性材料分析的实验室。